

BEST AVAILABLE COPY**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-215887

(43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/36
H01M 4/58
H01M 10/40
H01M 10/44
// H01M 4/02

(21)Application number : 11-016748

(71)Applicant : MITSUI MINING CO LTD

(22)Date of filing : 26.01.1999

(72)Inventor : UMEMO TATSUO

FUKUDA KENJI

TSUNAWAKE TADANORI

HIRUTA TAKASHI

YASUMOTO YOSHINORI

HARA YOICHIRO

MATSUNAGA OSAMU

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, LITHIUM SECONDARY BATTERY AND CHARGING METHOD FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the destruction of a negative electrode by pulverization and to improve the discharge capacity, safety and cycle characteristic of a battery by covering the surfaces of particle nuclei of a metal or a semimetal capable of forming a lithium alloy with a carbon layer.

SOLUTION: Various synthetic resin, tar or pitch covering particle nuclei is infusibility-processed then carbonized at a high temperature to form this negative electrode material, and the cover carbon suppresses the volume expansion of the particle nuclei caused by the alloying of lithium. Silicon which has a large lithium incorporation quantity per unit weight, is nonflammable and has the melting point and boiling point above the cover processing temperature of carbon is suitable for the particle nuclei. The average grain size of the particle nuclei is set to 0.1-50 μm , volume expansion and an increase of the cover carbon quantity are suppressed, and the specific surface area of the negative electrode material is preferably set to 5 m²/g or below to unify the cover. The carbon quantity in the negative electrode material is

set to 5-50 wt.% for a complete cover and the prevention of discharge capacity reduction and inter-particle fusion, and the cover is applied by the chemical vapor deposition processing method for homogeneity and the prevention of inter-particle fusion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013295735

WPI Acc No: 2000-467670/200041

XRAM Acc No: C00-140977

XRPX Acc No: N00-349136

Anode material for a lithium secondary battery comprises a particulate core of metal or semimetal capable of forming a lithium alloy, and a carbon coating layer

Patent Assignee: MITSUI MINING CO LTD (MIMI); MITSUI KOZAN KK (MIMI)
Inventor: FUKUDA K; HARA Y; HIRUTA T; MATSUNAGA O; TSUNAWAKI T; UMEMO T;
YASUMOTO Y

Number of Countries: 027 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1024544	A2	20000802	EP 2000250020	A	20000125	200041 B
JP 2000215887	A	20000804	JP 9916748	A	19990126	200042
US 6383686	B1	20020507	US 2000488714	A	20000121	200235

Priority Applications (No Type Date): JP 9916748 A 19990126

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 1024544	A2	E	13	H01M-004/02	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 2000215887	A		10	H01M-004/36	
---------------	---	--	----	-------------	--

US 6383686	B1			H01M-004/02	
------------	----	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): EP 1024544 A2

NOVELTY - Anode material for a lithium secondary battery comprises a particulate core of metal or semimetal capable of forming a lithium alloy, and a carbon coating layer. A preferred metal capable of forming a lithium alloy is silicon. The average particle diameter is 0.1-50 micron and the specific surface of the material is 5 square meter per gram or less. The carbon coating is preferably a CVD coating and the C content of the material is preferably 5-50 wt%.

USE - As anode material for a lithium secondary battery. (claimed).

ADVANTAGE - The carbon coating prevents powdering and destruction of the anode material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-215887
(P2000-215887A)

(43) 公開日 平成12年8月4日(2000.8.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/36		H 0 1 M 4/36	5 H 0 0 3
4/58		4/58	5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9
10/44		10/44	A 5 H 0 3 0
// H 0 1 M 4/02		4/02	D
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-16748

(22) 出願日 平成11年1月26日(1999.1.26)

(71) 出願人 000174965

三井鉱山株式会社
東京都江東区豊洲3丁目3番3号

(72) 発明者 梅野 達夫

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72) 発明者 福田 憲二

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料、リチウム二次電池、及び同二次電池の充電方法

(57) 【要約】

【課題】 電極が粉化して破壊されることを防ぐと共に放電容量が高く、安全性にもサイクル特性にも優れたリチウム二次電池を実現するための負極材料、及びその負極材料を用いたリチウム二次電池、及び同二次電池の充電方法を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池用負極材料を、リチウム合金を形成可能な金属又は半金属の粒子核と、前記粒子核の表面を被覆する炭素層とで構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム合金を形成可能な金属又は半金属の粒子核と、前記粒子核の表面を被覆する炭素層とからなることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項2】 珪素粒子核と、前記珪素粒子核の表面を被覆する炭素層とからなることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項3】 粒子核の平均粒子径が0.1～50 μ mであり、負極材料の比表面積が5m²/g以下である請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項4】 負極材料中の炭素量が5～50wt%である請求項1乃至3の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項5】 粒子核の表面を被覆する炭素層が化学蒸着処理法により形成されている請求項1乃至4の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項6】 負極材料中の炭素の格子定数C₀₍₀₀₂₎が0.680～0.720nmである請求項1乃至5の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項7】 請求項1に記載のリチウム二次電池用負極材料を電池の負極に用いてなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項8】 請求項2に記載のリチウム二次電池用負極材料を電池の負極に用いてなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項9】 請求項8に記載のリチウム二次電池の充電方法であって、充電量が1500mAh/g以下であることを特徴とするリチウム二次電池の充電方法。

【請求項10】 請求項8に記載のリチウム二次電池の充電方法であって、最終充電電位が30～100mV（対照極：金属リチウム）であることを特徴とするリチウム二次電池の充電方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は大容量かつ安全性に優れ、また充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用負極材料、この負極材料を用いたリチウム二次電池、及び同二次電池の充電方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求され、また省資源の面から繰り返し充放電可能な二次電池が要求されている。これらの要求に対して、リチウムを用いる二次電池が提案され、開発されている。リチウムを用いる二次電池は、開発当初、負極材料として金属リチウムが用いられていた。しかしながら、この金属リチウムを用いる二次電池、即ち金属リチウム二次電池は、急速充電性に劣り、サイクル寿命が短い上に、デンドライトが生成して発火や爆発を起こすことがあり、安全性にも問題があった。これらの問題を解決するために、現在は負極に炭素系材料及び／

又は黒鉛系材料を用いたリチウム二次電池、即ちリチウムイオン二次電池が実用化され、多用されている。

【0003】このリチウムイオン二次電池を始め種々のリチウム二次電池について、より一層の高容量化を図るために、正極材料、負極材料、及び電解質の研究が続けられている。正極材料としては、従来LiCoO₂が多く用いられてきた。このことは、調製が容易であり、また比較的安全性が高い等の理由によるものである。しかし、最近ではLiCoO₂の理論容量よりも大きな理論容量を有するLiNiO₂やLiMn₂O₄を用いることが検討されている。

【0004】一方負極材料に関しては、黒鉛の理論放電容量372mAh/gに比べて金属リチウムの理論放電容量は4000mAh/gと遥かに大きいので、サイクル寿命が短く安全性にも問題があるものの、これらの問題を解決して一層の高容量化を図るべく現在も盛んに金属リチウムを負極材料とするリチウム二次電池の研究が行われている。また他方では、金属リチウムに相当する放電容量を有するリチウム合金を負極材料とする研究も行われている。

【0005】電解質についても種々の検討がなされ、また、リチウム固体二次電池における固体電解質の改良や、ポリマーリチウム二次電池におけるポリマー電解質の改良についても研究が行われている。しかしながら、リチウム二次電池の高容量化は負極材料の高容量化にかかっているといっても過言ではない。

【0006】リチウム二次電池の電極に関して、A. M. Wilsonらの報告がある。即ち、J. Appl. Phys. 77(6), 15 March 1995、及び、The Electrochemical Society Proceedings Volume 94-28 には、珪素を含む化合物の蒸気と炭素を含む化合物の蒸気とを、同時に石英管中で加熱すると共に沈着させる化学蒸着処理法によって、炭素中に珪素粒子がnmオーダーの粒径で分散した珪素化合物材料を合成したこと、このように各成分が極めて細かく分散しているため、得られた珪素化合物材料の組織は実質的に炭化珪素であること、並びに、この珪素化合物材料を用いた負極が500mAh/g程度の放電容量及び良好なサイクル特性を有することが開示されている。しかしながら、この珪素化合物材料は工業的規模で合成することが困難である。

【0007】前述のように、リチウム二次電池の研究においては負極材料としてリチウム合金を用いることが試みられている。例えば、リチウム錫合金、リチウム鉛合金、リチウムビスマス合金、リチウムアルミニウム合金、リチウム砒素合金、リチウム珪素合金、リチウムアンチモン合金等である。これらの合金材料をそのまま負極材料として用いることもできるが、多くの場合、合金可能な金属又は半金属を負極材料として用いて電池を組

み立て、充電時にこれらの金属又は半金属と、正極から放出されたリチウムとの電気化学的反應によって合金化を行い、生成した合金を目的の負極材料とする方法が採られている。しかしながら、この方法は合金化に伴い負極の体積が合金化前の体積に比べて数倍にも膨張するために合金の粉化が避けられず、電池の安全性にもサイクル特性にも大きな障害となっている。従って、現状ではリチウム合金を負極材料とするリチウム二次電池は実用化に至っていない。

【0008】そこで本発明者らは、優れたリチウム二次電池を実現するために、上記の諸問題を解決したリチウム合金の負極材料を開発すべく鋭意研究を重ねた。まず、リチウム合金を負極材料とする場合の最大の問題点は、リチウム合金を形成する金属又は半金属は合金化に伴って体積が膨張し、このため、負極が粉化して破壊されることであった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、電極が粉化して破壊されるという問題を解決すべく、本発明者らは研究を更に重ねた結果、リチウム合金を形成する金属又は半金属を炭素で被覆することにより電極の粉化、破壊を防ぐことができることを発見した。

【0010】更に、リチウム合金を形成する金属又は半金属を炭素で被覆することにより、炭素層が、合金を形成する金属又は半金属に対して膨張を抑制する拘束力を与えるため、電極の粉化、破壊を防ぐことができるという知見も得た。

【0011】即ち、リチウム合金を形成する合金又は半金属の粒子を核として、この粒子核を炭素で被覆することにより、粒子核と炭素層との二重構造を形成した複合材料が得られる。この複合材料において、炭素層は、合金を形成する金属又は半金属に対して膨張を抑制する強い拘束力を有する。この複合材料は、充電によって粒子核である合金又は半金属はリチウム合金を形成する。しかし、炭素層の強い拘束力によってリチウム合金の形成時に膨張を抑制するので、電極の粉化、破壊を防止することができるという知見を得た。

【0012】次に、核となる粒子としては、リチウム合金を形成する金属又は半金属の中でも、チタン、鉄、ホウ素及び珪素等が好ましく、この中でも特に珪素が好ましいことを明らかにした。

【0013】また、粒子核を炭素で被覆する方法としては、種々の被覆方法の中でも、粒子核を化学蒸着処理法によって炭素で被覆する方法が、体積の膨張を抑制する強い拘束力が得られると共に、少量の炭素で均一に且つ完全に被覆できるので特に好ましいことを明らかにした。

【0014】更に、以上のようにして得た複合材料をリチウム二次電池用負極材料として用いたときの充電条件等について研究を重ねた結果、安全性が高く、高容量

の、従来の問題点を全て解決すると共に、従来にない優れた特性を有するリチウム二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】そして、本発明の負極材料、及び二次電池は、工業的な規模で容易に実用化できるものであることも特徴としている。

【0016】なお、リチウム二次電池の「負極材料」としては、主材料である、粒子核等としてのリチウム合金を形成可能な金属材料若しくは半金属材料、前記粒子核の表面の被覆材料等としての炭素材料、又はそれらの複合材料などの負極材料以外にも、ペーストや導電材等の副材料もある。ただし、本願明細書においてリチウム二次電池の「負極材料」という場合には、特に断りがない限り、上記の主材料である負極材料を指すものとする。

【0017】本発明においては、上記の諸問題を解決し、電極が粉化して破壊されることを防ぐと共に、放電容量が高く、安全性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を実現するための負極材料、その負極材料を用いたリチウム二次電池、及び同二次電池の充電方法を提供することを目的とするものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、〔1〕 リチウム合金を形成可能な金属又は半金属の粒子核と、前記粒子核の表面を被覆する炭素層とからなることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料、〔2〕 珪素粒子核と、前記珪素粒子核の表面を被覆する炭素層とからなることを特徴とするリチウム二次電池用負極材料〔3〕 粒子核の平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、負極材料の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である〔1〕又は〔2〕に記載のリチウム二次電池用負極材料、〔4〕 負極材料中の炭素量が $5 \sim 50 \text{ wt}\%$ である〔1〕乃至〔3〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料、〔5〕 粒子核の表面を被覆する炭素層が化学蒸着処理法により形成されている〔1〕乃至〔4〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料、並びに、〔6〕 負極材料中の炭素の格子定数 $C_{0(002)}$ が $0.680 \sim 0.720 \text{ nm}$ である〔1〕乃至〔5〕の何れかに記載のリチウム二次電池用負極材料を提案するものであり、また、本発明は、〔7〕 〔1〕に記載のリチウム二次電池用負極材料を電池の負極に用いてなることを特徴とするリチウム二次電池、並びに、〔8〕 〔2〕に記載のリチウム二次電池用負極材料を電池の負極に用いてなることを特徴とするリチウム二次電池を提案するものであり、更に、本発明は、〔9〕 〔8〕に記載のリチウム二次電池の充電方法であって、充電量が 1500 mAh/g 以下であることを特徴とするリチウム二次電池の充電方法、並びに、〔10〕 〔8〕に記載のリチウム二次電池の充電方法であって、最終充電電位が $30 \sim 100 \text{ mV}$ （対照極：金属リチウム）であることを特徴とするリチ

ウム二次電池の充電方法を提案するものである。

【0019】以下、本発明の内容を詳細に説明する。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる粒子核は、この粒子核の合金化に伴う体積の膨張を抑制し易くするため、小さい程好ましく、平均粒子径で $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。しかし、粒子核が小さ過ぎると全表面積が大きくなり被覆する炭素量が増大することになるので好ましくない。従って、粒子核の平均粒子径は少なくとも $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0021】核となる粒子は、リチウム合金を形成する金属又は半金属の中から適宜選ぶことができる。なお、充放電容量を大きくするには、単位重量当たりに取り込むリチウム量が多いほうが好ましい。また、安全性の面から難燃性の材料であることが好ましい。更に、リチウム合金を形成する粒子核は、炭素で被覆処理するため、粒子核の材料の融点及び沸点は、炭素の被覆処理温度以上であることが好ましく、具体的には、 750°C 以上、特に 900°C 以上が好ましい。これらのことから総合して、リチウム合金を形成する粒子核としては、チタン、鉄、ホウ素及び珪素等が好ましく、この中でも特に珪素が好ましい。

【0022】本発明に用いられる珪素は結晶質、非結晶質を問わない。また、珪素の純度も $98\text{wt}\%$ 程度の純度で十分である。この珪素の純度の許容範囲がある程度存在する理由は、珪素の主要な不純物として存在する酸化珪素が電気化学的に不活性であるからである。ただし、不純物が塩素等のハロゲン系の不純物であるときは好ましくない。

【0023】本発明の負極材料は、上記の粒子核の表面を炭素で被覆した複合材料である。

【0024】粒子核を炭素で被覆する方法としては、粒子核の合金化に伴う体積の膨張を抑制する強い拘束力を有する被覆方法であれば、種々の方法を用いることができる。

【0025】これら種々の被覆方法の一方法として、粒子核を予め各種の樹脂、例えばフェノール樹脂、イミド樹脂、コップナ樹脂等の合成樹脂で被覆した後、樹脂を不融化处理し、更に $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で炭化する方法がある。また別の方法として、粒子核を各種公知のタールやピッチで被覆した後、タールやピッチを不融化处理し、更に $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で炭化する方法がある。更に別の方法として、不融化处理を省略するために芳香族スルホン酸塩等の樹脂を用いることも有効である。

【0026】これらの各種樹脂、タール又はピッチを用いた被覆方法は簡便であることを特徴としており、粒子核の合金化に伴う体積の膨張を抑制する強い拘束力を有する炭素層の被覆方法として有効である。

【0027】粒子核を炭素で被覆する方法においては、粒子核の合金化に伴う体積の膨張を抑制する強い拘束力

を付与することが必要であると共に、粒子核表面は、炭素によって均一に且つ完全に被覆されなければならない。炭素による被覆が不完全であり、電池組立時に粒子核の一部分が電解液に露出するような場合には、急速に合金の粉化が進行して電池のサイクル劣化が著しくなるからである。

【0028】そこで、粒子核を炭素で被覆する方法においては、負極材料中の炭素量は、 $5\sim 50\text{wt}\%$ とすることが好ましい。

【0029】負極材料中の炭素量が $50\text{wt}\%$ を超える場合は、炭素の理論放電容量がリチウム合金の理論放電容量に比べて遥かに小さいことに起因して、この負極材料を用いた負極の放電容量が小さくなるので好ましくない。しかも負極材料中の炭素量が $50\text{wt}\%$ を超える場合は、上記の各種樹脂、タール又はピッチを用いた被覆方法において、粒子間の融着が起き易く負極材料の二次粒子化が顕著となるため、被覆した後に負極材料を粉砕する必要性が生じるので好ましくない。

【0030】また、粒子核を炭素で完全に被覆するために必要な最小限の炭素量（以下、完全被覆必要炭素量と称す。）を満すことが必要である。

【0031】各種樹脂、タール又はピッチを用いた被覆方法においては、この完全被覆必要炭素量は、負極材料中 $20\text{wt}\%$ である。

【0032】上記の、各種樹脂、タール又はピッチを用いた被覆方法において完全被覆必要炭素量が負極材料中 $20\text{wt}\%$ と多い理由は、炭素源となる各種樹脂、タール又はピッチは、粒子核に被覆した後加熱して炭素層にする際の収率いわゆる炭化収率が小さいこと、また、炭化による体積収縮が大きいことに起因して被覆炭素に亀裂が生じ易いからである。

【0033】一方、化学蒸着処理法による被覆方法においては、均一に且つ完全に、しかも粒子間の融着が起こることなく被覆することができるので、蒸着する被覆炭素の量を上記各種樹脂、タール又はピッチを用いた被覆方法よりも広い範囲に設定することが可能である。化学蒸着処理法においては、上記の完全被覆必要炭素量は、負極材料中 $5\text{wt}\%$ であり、各種樹脂、タール又はピッチを用いた被覆方法の場合と比べて、その必要量は極めて少なく済む。

【0034】被覆が均一であるか否かは、負極材料の比表面積を測定することにより判定することができる。均一かつ完全に被覆されるほど、負極材料の比表面積が小さくなる。比表面積は $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下とすることが好ましい。

【0035】なお、化学蒸着処理法による被覆方法においては、他の被覆方法に比べて特に均一に且つ完全に炭素被膜を形成することができるので、負極材料の比表面積を容易に $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。

【0036】また、この化学蒸着処理法による炭素被覆

は、粒子核を流動状態にして行うことが特に好ましい。流動状態で化学蒸着処理を行うことにより粒子核の表面に更に均一かつ完全に炭素被膜を形成することができる。

【0037】以上のように、化学蒸着処理法による被覆方法の特徴は、少量の炭素量で均一に且つ完全に粒子核を炭素で被覆することができることである。そして、粒子核の表面は完全に炭素で被覆されるので、合金化に伴う膨張は抑制され、電極の粉化、破壊を防止することができる。更に、充放電時に形成され易い粒子核表面の酸化も抑制することができる。

【0038】また、均一な炭素被覆は粒子核の導電性を改善する結果、炭素被覆層の外表面全体から均一にリチウムが粒子核に導入されて合金化を容易にし、局所的な合金の粉化も抑制することができる。

【0039】更にまた、この導電性改善により充放電速度の向上に寄与することができる。

【0040】しかも以上の特徴に加え、この化学蒸着処理法による被覆方法は、工業的な規模で容易に実用化できるものでもある。

【0041】次いで、本発明の一実施態様として、化学蒸着処理法による粒子核の炭素被覆の諸条件について、更に詳細に説明する。

【0042】化学蒸着処理温度は700～1200℃とすることが好ましい。更に好適な温度は850～1100℃である。化学蒸着処理温度が700℃未満であると、化学蒸着時の熱分解炭素の析出速度が小さく長時間の化学蒸着処理時間が必要になる。更に、化学蒸着処理温度が700℃未満であると、蒸着した炭素自体の電気抵抗が大きくなるので充放電速度が低下し、また、炭素強度も低くなるので合金化時の膨張抑制が不十分となる。

【0043】化学蒸着処理の温度が高くなるに伴い有機物ガスの炭素への変換率は高くなる。しかし、化学蒸着処理温度が1200℃を超えると、有機物ガスの炭素への変換率が高くなるのと同時に炭素は膜状に成長するよりむしろ繊維状に成長が認められるようになるので、表面被膜を目的とした処理には好ましくない。

【0044】化学蒸着処理の炭素源として用いられる有機物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン、若しくはこれらの混合物等が挙げられる。また、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素も単独、或は混合物として用いることができる。更に、アセチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン等も用い

ることができる。なお、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン等の塩素化物を用いると化学蒸着処理温度を700～800℃に下げることができる。

【0045】負極材料表面の炭素の結晶性に関しては、導電性を高める意味で結晶性が高いことが好ましい。しかしながら、結晶性が高くなり過ぎると炭素層間の強度が低下する結果、合金化時の膨張を拘束することが困難となるので好ましくない。

【0046】従って、負極材料表面の炭素の結晶性は格子定数 $C_{0(002)}$ で、0.68～0.72nmであることが好ましい。

【0047】化学蒸着法で粒子核表面を被覆する場合、炭素の結晶性を上記の格子定数 $C_{0(002)}$ 0.68～0.72nmの範囲内の格子定数 $C_{0(002)}$ 0.69～0.71nmに容易にすることができる。このように、化学蒸着法により炭素を被覆する方法は、負極材料表面の炭素の結晶性の調節が極めて容易にできるものであり、このことから粒子核表面を被覆する方法として特に好ましいものである。

【0048】本発明の負極材料を用いるリチウム二次電池の場合、炭素系或は黒鉛系の負極材料と同一条件で充電を行うことはできない。充電電圧を炭素系或は黒鉛系負極材料の条件と同一の1～5mV（対照極：金属リチウム）とすると、深い充電が起きる。これによりリチウム含有量の多い合金が形成され、それに伴い合金の粉化が生じ、その結果サイクル劣化を生じる。

【0049】よって、本発明の負極材料を用いるリチウム二次電池の場合、リチウム二次電池の充電条件は、負極材料の単位重量当たりの所定の充電量で規定することになる。なお、充電量の算出において、負極材料の重量は、粒子核のリチウム合金を形成可能な金属又は半金属の重量とし、被覆している炭素の重量は含まないものとする。

【0050】一例として、負極材料の粒子核のリチウム合金を形成可能な金属又は半金属として珪素を用いる場合、各リチウム珪素合金の形成に必要な充電量は次の通りである。即ち、500mAh/gで $Li_{0.54}Si$ 合金が、750mAh/gで $Li_{0.87}Si$ 合金が、1000mAh/gで $Li_{1.2}Si$ 合金が、1500mAh/gで $Li_{2.2}Si$ 合金が、2200mAh/gで $Li_{4.4}Si$ 合金が生成する。

【0051】以上のように、充電量が多くなるに従って、形成されるリチウム珪素合金のリチウム含有量が多くなる。そして、 $Li_{4.4}Si$ まで合金化を進めると合金の粉化は避けられなくなる。そこで、合金の粉化を避けるには、充電量は1500mAh/g以下とする必要があり、より好ましくは、1000mAh/g以下とする必要がある。

【0052】充電量が1500mAh/g以下の場合、合金の粉化の抑制及びサイクル劣化が十分に抑制さ

れる。例えば、充電量750mAh/g以下では1000サイクル以上の使用が可能である。

【0053】本発明の負極材料を用いるリチウム二次電池の場合、リチウム二次電池の充電条件としては、充電量と共に充電電圧、特に最終充電電圧を制限することで、更に安全で高容量の電池とすることができる。

【0054】一例として、負極材料の粒子核のリチウム合金を形成可能な金属又は半金属として珪素を用いる場合、最終充電電圧は、30～100mV（対照極：金属リチウム）が好ましく、更に好ましくは50～80mV（対照極：金属リチウム）である。

【0055】最終充電電圧が30mV（対照極：金属リチウム）未満では充電深度が深くなり過ぎる危険性が高くなるので好ましくない。また、最終充電電圧が100mV（対照極：金属リチウム）を超えると充電が不十分になるので、若しくは充電時間が長くなり過ぎるので好ましくない。

【0056】最も好ましい充電条件は、定電流充電と定電圧充電とを組み合わせた充電方法である。例えば、充電の始めは適宜な電流で定電流充電を行い、最終充電電圧が30～100mV（対照極：金属リチウム）に達した後、この電位を保持して、充電量が500～1000mAh/gとなるまで定電圧充電することである。

【0057】このような条件下で充電を行うことにより、負極材料の粒子核に用いられたリチウム合金を形成可能な金属又は半金属の過度なリチウム合金化を抑制することができる。

【0058】その結果、リチウム珪素合金の粉化が抑制され、高い放電容量と優れたサイクル特性とを兼ね備えたリチウム二次電池とすることができる。

【0059】そして最終充電電位が30～100mV（対照極：金属リチウム）と高いことから充電時の負極へのリチウム金属の析出がなく、デンドライトの生成のない、安全性の高い電池とすることができる。

【0060】本発明のリチウム二次電池は、上記の負極材料、並びに、下記の集電体、バインダー、正極材料、セパレーター、及び電解液等を用いて組み立てることができる。本発明の負極材料を用いてリチウム二次電池の負極を調製する方法は、特に限定されない。例えば、この負極材料にバインダーと溶剤を加えて十分に混練後、金属メッシュ、金属箔等の集電体に圧着して負極とすることができる。

【0061】バインダーには公知の材料、例えば各種ビッチ、ポリテトラフルオロエチレン等が用いられるが、中でもポリビニリデンフルオライド（以下PVDFと略す）やエチレンプロピレンジエンポリマー（以下EPDMと略す）やカルボキシメチルセルロース（以下CMCと略す）が好適である。

【0062】正極材料は特に限定されないが、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_2 等のリチウム含有酸

化物等が好適である。粉末状の正極材料はバインダーのほか必要があれば導電材、溶剤等を加えて十分に混練後、集電体に圧着成型して調製することができる。

【0063】また、セパレーターについても特に限定はなく、公知の材料を用いることができる。

【0064】本発明に用いられる電解液の非水溶媒としては公知のリチウム塩を溶解できる非プロトン性低誘電率の溶媒が用いられる。例えば、エチレンカーボネート（以下ECと略す）、ジメチルカーボネート（以下DMCと略す）、メチルエチルカーボネート（以下MECと略す）、プロピレンカーボネート（以下PCと略す）、ジエチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を単独で、又は2種以上の溶媒を混合して用いることができる。

【0065】電解液の電解質として用いられるリチウム塩には、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等があり、これらの塩を単独、又は2種類以上の塩を混合して用いることができる。

【0066】またリチウム固体二次電池、ポリマーリチウム二次電池においても、公知の正極、ポリマー電解質、固体電解質等と共に、本発明の負極材料を用いることにより安全性が高く、高容量のリチウム二次電池が形成される。

【0067】本明細書記載の各物性値は以下の方法で測定した。

【0068】平均粒子径及び粒度分布：島津製作所（株）製 レーザー式粒度分布測定装置SALD-1000を用いて測定した。

【0069】比表面積：日本ベル（株）製 高精度全自動ガス吸着試験装置BELSORP28を用い液体窒素温度での窒素吸着量からBET法により求めた。

【0070】XRD（X-ray diffraction）：理学電機（株）製 X線回析装置RINT1400を用いて測定を行った。

【0071】被覆炭素量：島津製作所（株）製 熱重量分析装置TG-50を用い、試料を空気流中で900℃まで昇温して炭素を燃焼させ、重量減少量から被覆炭素量を算出した。

【0072】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0073】

【実施例】実施例1～5

平均粒子径 $8\mu\text{m}$ の和光純薬製 試薬1級珪素粉末を負極材料の粒子核として用いた。この珪素粉末 500g を内容積 1000ml のステンレス容器に挿入し、攪拌しながら、窒素で内部をパージした。内温を 950°C に昇温後、底部よりベンゼン蒸気を導入し化学蒸着処理を行った。

【0074】60、120、180、240、300分

表1

実施例No	1	2	3	4	5
化学蒸着時間 (分)	60	120	180	240	300
被覆炭素量 (wt%)	12	22	27	38	48
平均粒子径 (μm)	14.3	15.4	16.2	18.2	24.5
比表面積 (m^2/g)	0.5	0.5	0.7	0.8	0.8
被覆炭素の格子定数	0.700	0.700	0.705	0.706	0.700
$\text{C}_{0(002)}$ (nm)					
XRDによる検出成分	C, Si, SiO_2	C, Si, SiO_2	C, Si, SiO_2	C, Si, SiO_2	C, Si, SiO_2

また、図1に化学蒸着処理時間120分の試料のXRDプロファイルを示す。

【0077】図1の横軸は回折角(2θ)縦軸は強度であり、珪素、及び酸化珪素のスタンダードのピークを併記している。

【0078】この負極材料のリチウムイオン二次電池用負極材料としての性能は、本負極材料を正極とし、金属リチウムを負極として非水溶媒電池を作製し、その充放電試験から評価した。

【0079】本負極材料を用いた正極は、以下の方法で調製した。

【0080】本負極材料10重量部にバインダーとしてPVDF1重量部を溶解したN-メチルピロリドン溶液を加え、よく混合してペースト状にした。これを円形のステンレス板(2.5cm^2)に塗布し、 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ で加圧成型した後、 160°C で2時間真空乾燥し、

間の化学蒸着処理を行った後、室温まで窒素気流下で冷却し、化学蒸着処理物すなわち負極材料を取り出した。

【0075】この負極材料の炭素被覆量、平均粒子径、比表面積、及びXRDを測定した。この結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

正極とした。

【0081】負極には金属リチウムを用いた。

【0082】電解溶媒にはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの容積比1:2の混合溶媒を用いた。

【0083】電解質には LiPF_6 を用い、濃度は $1.0\text{mol}/\text{l}$ とした。

【0084】またセパレーターには多孔質ポリプロピレン不織布を用い、グラスファイバー紙に電解液を含浸させ、アルゴン雰囲気下にてコイン型セルを作製し、充電、放電時の電流密度を $100\text{mA}/\text{g}$ 、 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ とした。

【0085】負極材料としての性能評価結果を表2に示す。

【0086】

【表2】

表 2

実施例又は比較例 No		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
化学蒸着時間 (分)		60	120	180	240	300	—
サイ クル 数 1	放電量 (mAh/g)	956	956	956	957	957	956
	放電電位 (mV)	70	70	70	70	70	70
	充電量 (mAh/g)	766	785	798	838	815	675
	効率 (%)	80.1	82.1	83.5	87.6	85.2	70.6
サイ クル 数 5	放電量 (mAh/g)						957
	放電電位 (mV)						42
	充電量 (mAh/g)						552
	効率 (%)						57.7
サイ クル 数 10	放電量 (mAh/g)	957	956	956	956	956	957
	放電電位 (mV)	68	69	69	69	70	-1.2
	充電量 (mAh/g)	950	953	953	954	953	426
	効率 (%)	99.3	99.7	99.7	99.8	99.7	44.5
サイ クル 数 100	放電量 (mAh/g)	956	957	956	956	956	
	放電電位 (mV)	66	67	67	68	69	
	充電量 (mAh/g)	949	946	952	954	953	
	効率 (%)	99.3	98.9	99.6	99.8	99.7	

評価は放電量（合金化に必要な電気量）を956mAh/gとした場合の、放電量に対する充電量（合金から放出される電気量）を効率として示している。

【0087】注）この充放電試験は、本負極材料を正極とし、金属リチウムを負極としているために、用語の「放電」と「充電」とが、実際の二次電池で用いる場合と逆になっている。

【0088】化学蒸着処理時間120分の試料について、サイクル数10回目の充放電曲線を図2に示す。

【0089】横軸は放電量（合金化にに寄与した総電気量）であり、縦軸が放電電位又は充電電位を示す。

【0090】右下がりの曲線が放電電位、右上がりの曲線が充電電位である。

【0091】これにより、電位が炭素系或は黒鉛系負極材料とした場合の1～5mV（対照極：金属リチウム）と比較して、70～100mV（対照極：金属リチウム）と高いことがわかる。

【0092】更に、化学蒸着処理時間240分の試料について、放電量を500、750及び1000mAh/gとした場合の、サイクル特性を図3に示す。

【0093】これにより、サイクル特性が非常に優れていることがわかる。

【0094】比較例1

実施例1～5で用いた珪素粒子に旭カーボン(株)製：導電性カーボンブラック20wt%を添加し、実施例1～5と同様に電極を調製し、正極にこの調製した電極、負極に金属リチウムを用いて、この電極の電池特性を評価した。

【0095】実施例1～5と同様に、放電量を956mAh/gとした場合の性能評価結果を、実施例1～5の結果と併せて表2に示す。

【0096】この結果から、単に珪素と炭素を混合した材料は、サイクル劣化が大きく、負極材料として使用できないことがわかる。

【0097】

【発明の効果】本発明の負極材料は、リチウム合金を形成可能な金属又は半金属の粒子核と、前記粒子核の表面を被覆する炭素層とで構成しているため、リチウム合金化による粒子核の体積膨張を炭素層で確実に抑制できる。このため、負極の破壊がなく、この負極を用いて作製した二次電池は長期の繰返し充電に耐える。

【0098】更に、本発明の負極材料はリチウム合金を用いているため、500～1000mAh/gの充放電容量を示す。この値は従来のリチウムイオン二次電池の充放電容量よりもはるかに大きい。

【0099】また、炭素は導電性が高いので被覆材料と

して好適であり、被覆処理も比較的簡単なために工業的な規模で容易に実用化することができる。

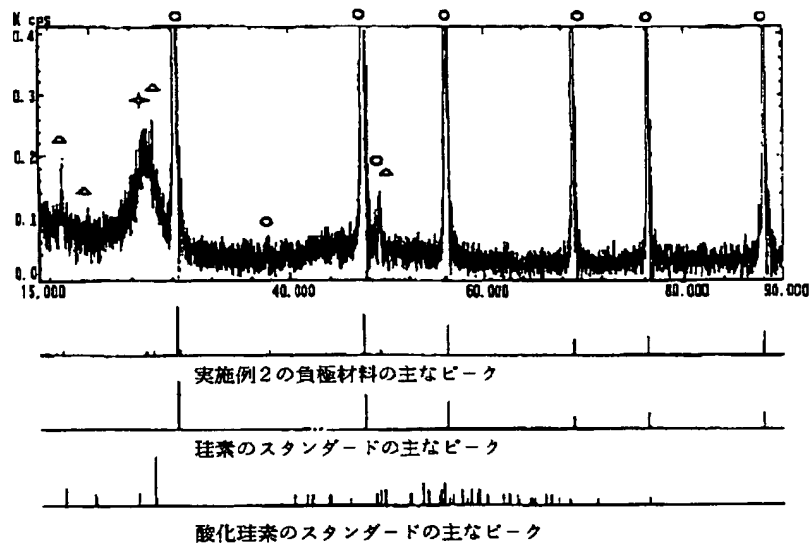
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例2の負極材料のXRDプロファイル

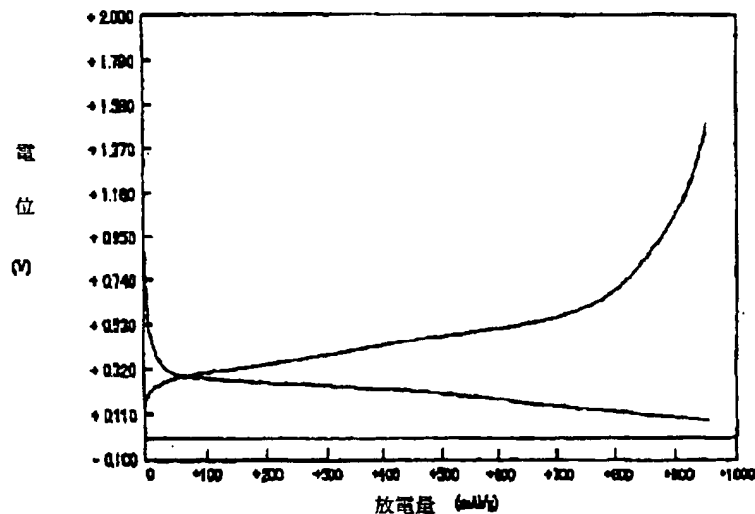
【図2】実施例2の負極材料の10サイクル目の充放電曲線

【図3】実施例4の負極材料の放電条件がサイクル特性に与える影響

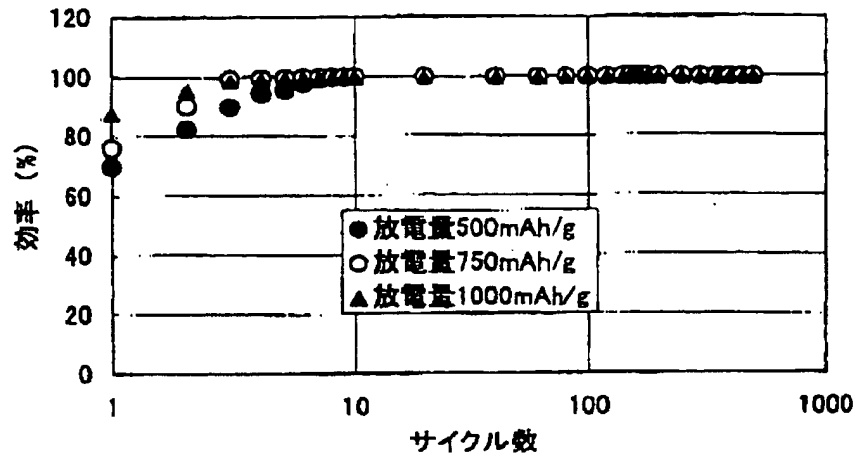
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 綱分 忠則

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72)発明者 蛭田 孝士

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72)発明者 安元 義徳

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72)発明者 原 陽一郎

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72)発明者 松長 修

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5H003 AA02 AA04 AA10 BA00 BB01
BC01 BC05 BC06 BD00 BD02
BD04

5H014 AA01 AA02 CC01 CC07 EE07
EE10 HH00 HH01 HH04 HH06

5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL06
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ11
CJ24 DJ08 DJ12 DJ16 DJ17
EJ03 EJ04 HJ01 HJ05 HJ07
HJ13 HJ18 HJ19

5H030 AA06 AA10 AS11 FF41

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.